

キューリーポイント ヘッドスペース

サンプラーによる熱可塑性樹脂の分析

～ポリカーボネイト・レンズ加工法への応用～

オリンパス光学工業（株）生産技術部 土野雅道

1. はじめに

近年、特に熾烈な競争を続けるカメラ業界において、高機能な商品をいかに安くユーザーに提供するかはメーカーの存続に関わる大きな課題となっている。この課題を克服するためには最適な材料を選択及び開発し、それに適した加工法を用いて、安価で高精度な部品を件ることが重要である。

また、カメラ用構造部品の加工は板金からタイキャストそして第1図に示すように、モールドへと移行しており、この流れは従来ガラスしか用いられていなかった光学素子にもおよんでいる。

光学素子用プラスチック材料としてはポリメチルメタクリレート（以後 **PMMA**）が一般的であるが、汎用エンブラのうち唯一透明であるポリカーボネイト（以後 **PC**）もその特徴を活かし光学素子用プラスチック材料としての地位を築いている。

これらのプラスチック材料を用いることにより、非球面レンズ等の加工が容易になり高性能化、軽量化、低コスト化を実現することができ、今後ますます、光学素子のプラスチック化が拡大していくと思われる。そして、カメラメーカーとしては、その加工法開発及び評価方法が主要なものになると考えられる。

そこで本論では光学素子用ポリカーボネイト加工法開発において重要な役割をはたしたキューリーポイントヘッドスペースサンプラーによる分析例をご紹介します。

2. ポリカーボネイト・レンズ

1988年暮れにオリンパスより発売となった OLYHPUS AF - 1 TWIN QUARTZ DATE のレンズ光学系を図2に示す。このカメラのレンズ系はレンズ8枚、ミラー2枚を使用し、そのうち非球面を含む3枚が **PC** となっている。これらカメラに用いた **PC** の長所としては、

成形時の収縮率が小さく、面転写性に優れている。

PMMA より屈折率が高いので、光学設計の自由度が増す。

吸水率が小さいため、湿度による光学特性の変化が小さい。

Tg 点が **120 ~ 140** と **PMMA** より高く熱的に安定である。

以上のような点が上げられる。

逆に欠点としては

複屈折量が PMMA の約数倍～10 倍と高い。

成形時のガス発生が多く金型等の汚れが激しく、また、成形物が黄変しやすい。などが上げられる。

さらに、複屈折量が大きい原因としては

PC 骨格内にフェニル基を有しているため固有複屈折量が大きい。

成形時における内部応力の発生。

ガス発生量が多い原因としては

溶融時、PC ベレット内の水分により加水分解が生じやすい。

〃 酸化にともなう熱開裂が生じやすい。

などが考えられる。

上記の欠点を受けて、近年、材料メーカーを中心に材料組成面からの改良が盛んである。例えば、PC と逆方向の複屈折を持つポリスチレン（以後 PS）とのアロイ化により複屈折量の抵減を図ったり、離型剤、熱安定剤・酸化防止剤などを最適化し、溶融時の分解を極力防止することが行われている。

しかし、PC と PS とのアロイ樹脂は光学素子材料としては特性に難があり、また、添加物を加えることが光学素子用樹脂として最も嫌うゴミ、異物を増加する傾向にある。

そこで、材料組成からだけでなく加工法からのアプローチも必要となってきた。筆者らは、PC 成形時に発生する分解ガス、黄変等を発生させる原因が成形雰囲気中の酸素であると考え、これを取り除いた成形を考案し検討を行なった。

3. N₂ パージ成形法

これらの考えに基づき、樹脂溶融時に悪影響を与えると考えられる酸素が、成形時の溶融した PC に接触しないようにするため、成形中の射出成形機内部の雰囲気を不活性ガス(N₂ ガス)に置換し成形する方法を用いた。

この成形法での効果としては、発生ガスの減少にともない金型の汚れ低下や、成形品の黄変防止が期待できる。さらに、酸化の可能性が低くなるため成形樹脂温度を高くすることができ、より成形樹脂の粘度を低下することが可能となる。

図 3 に示すように、PC のように温度上昇にともない粘度低下の大きい樹脂は流動性を良くすることにより、剪断応力を著しく減少させることができ、これによって生じる複屈折も小さくなると予想される。

このように N₂ パージ成形法は種々の効果が期待される。この加工法を開発していく上で、加工法と樹脂特性とを密接に結び付けた評価を行うことが、非常に重要なポイントとなってくる。

ここで、 N_2 パージ成形法の評価項目と方法を表 1 に示す。
様々な評価項目の内キューリーポイント HS サンプラーを用いて、
黄変の原因追跡
ガス発生量の確認
以上について検討を試みた。

4. 分析例

表 2 にキューリーポイント HS サンプラー、ガスクロマトグラフィー (GC) - FT IR (赤外分光分析) の分析条件を示す。

今回分析に用いたキューリーポイント HS サンプラーは特殊パージバルブが取り付けられているためサンプル内は他の分析装置に悪影響を与えることなく air 等に置換できる。

図 4, 5, 8, 7 に air 雰囲気下 280, 300, 320 各温度でのパイログラム及び代表ピークの IR チャートをしめす。

この場合、サンプル温度は成形樹脂温度に相当すると考えられ、温度上昇と共に PC 分解成分である炭化水素系の物質、フェノール系の物質、添加剤に原因すると考えられるガス成分が増加しているのがわかる。

次に図 8, 9, 10 に N_2 雰囲気下 280, 300, 320 各温度でのパイログラムを示す。

温度上昇にともない添加剤と考えられるガス成分が増加しているが、PC からの分解ガス成分の増加は認められないことがわかる。

図 11, 12 に air, N_2 各雰囲気下、成形樹脂温 300, 320 での成形品による分光透過率 (3mm 厚) をしめす。

図 13 に air, N_2 各雰囲気での TGA (熱重量分析) による減量曲線、各温度における減量率をしめす。

黄変の問題については、air 雰囲気では温度上昇にともない 400nm 近辺の透過率が低下してきており、PC の黄変が起こっていることがわかる。 N_2 雰囲気下では透過率の低下は認められず、黄変が生じてないことがわかる。

N_2 雰囲気下では各温度での減量が少なく、ガス発生量が低減していることがわかる。

以上の検討結果より PC 添加物は熱開裂によりガス化していると考えられ、また、PC 成形品の黄変については、PC 自身の酸化反応が大きく影響していると考えられる。

以上の結果から、 N_2 パージ成形法は PC の分解を抑制し、ガス発生量の低減を可能とした。したがって、 N_2 パージ成形法は、光学素子用 PC の樹脂特性の長所を最大限に引き出す成形加工法として有効な手段と考えられる。

5. 結論

キューリポイント HS サンプラーを用いることにより成形時の黄変，ガス発生という極微量成分の分析が可能となり、成形溶融時に近い形での評価を行うことができた。

キューリーポイント HS サンプラーは熱可塑性樹脂及びその加工法の評価手段として有用であり、他の分析装置と結合させたり、併用していくことで、今後ますます、応用範囲も広がり、より有度な解析が可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 黒崎，佐藤，石井、日本伝熱シンポジウム講演論文集（1988）射出成形機の金型内における溶融プラスチックの流動と固化
- 2) 三菱瓦斯化学(株)、ユーピロン技術資料
- 3) オリンパス光学工業(株)、日経ニューマテリアル，N0. 61 精密機械材料特集
- 4) 松倉，八木 プラスチックレンズの製造と応用 高精度光学素子の射出成形(株)シーエムシー（1989）

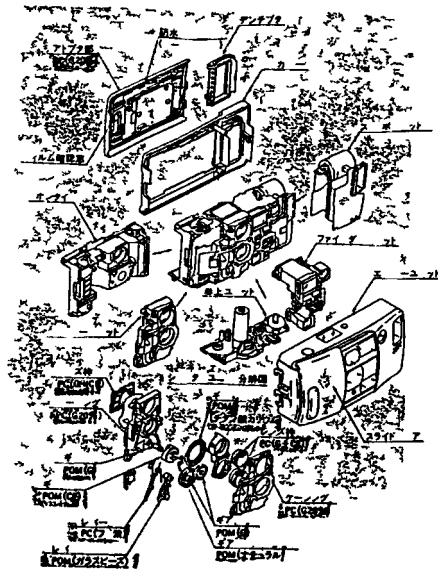
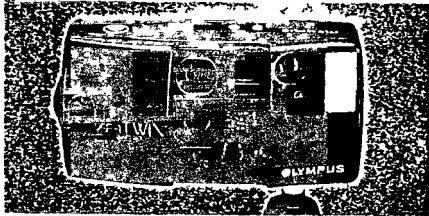


図 1 OLYMPUS AF-1 TWIN QUARTZ DATE

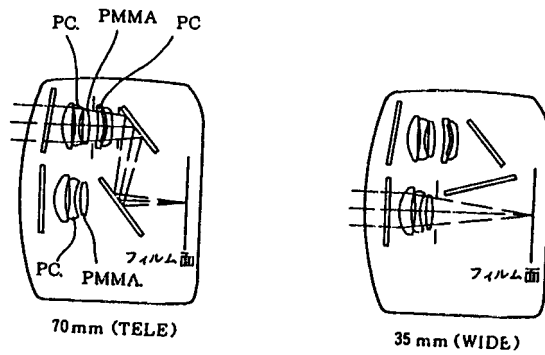


図 2 OLYMPUS AF-1 TWIN QUARTZ DATEの
光学系

- N2A-ノ成形
- 面精度 ----- レーザー干渉計
 - 複屈折 ----- ハビネイ ノレイユ 偏光板
 - 透過率 ----- 分光光度計
 - 熱特性 ----- TGA DSC TMA 他
 - 粘度 ----- スハイラルフロー
 - カス発生量 ----- HS サンプル
 - カス発生機構 ----- HS サンプル GC-IR

表1 N2A-ノ成形の評価項目と方法

Maker 日本分析工業㈱
 Apparatus キュリーホイトHSサンプル
 Sample Temp 280 or 300 or 320 C (15h)
 Oven Temp Needle Temp
 Carrier 200 C 350 C
 N₂ or air 50 ml/min

Maker A-キエルマ-㈱
 Apparatus ガスクロマトグラフ
 Column X4 (シリコーン) 糸
 Temp 20 C/min
 Inj Temp 300 C Det Temp 300 C
 Inj S/S1 Det FID FT IR
 Carrier N₂ 50 ml/min

Maker A-キエルマ-㈱
 Apparatus FT IR
 Resolution 4 cm⁻¹
 Range 600 → 4000 cm⁻¹
 Scans 50
 Det MCT

表2 キュリーホイトHSサンプル ガスクロ FT-IRの
 分析条件

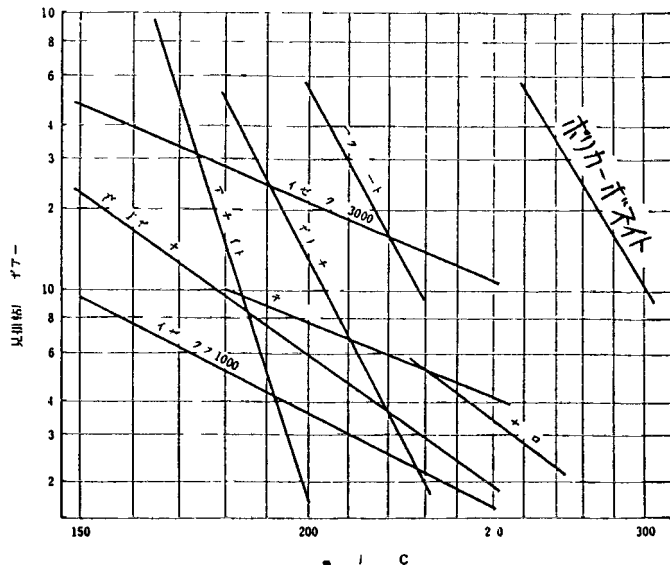


図3 様々な樹脂の溶解粘度と温度との関係

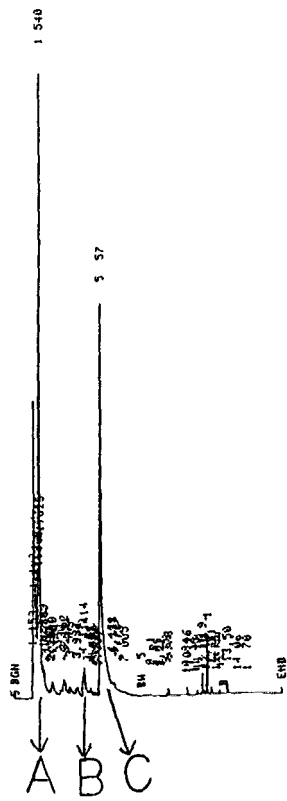
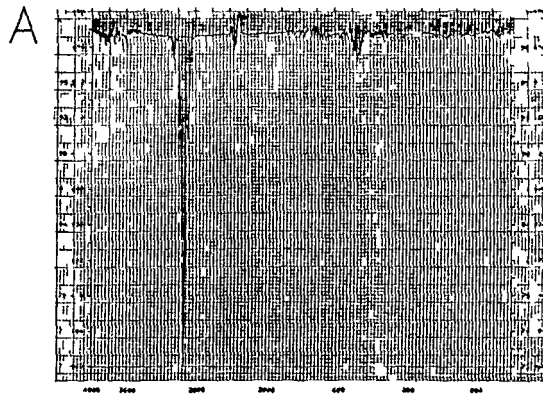
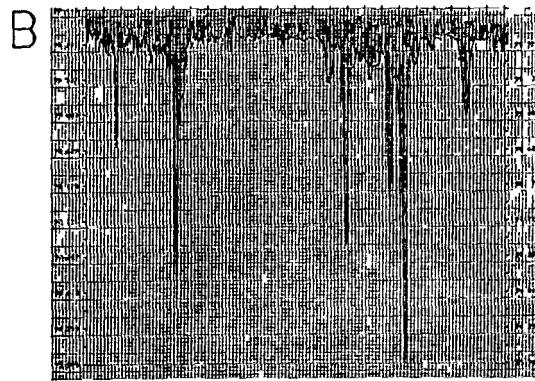


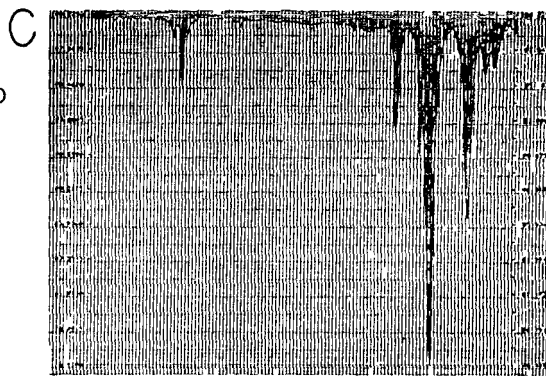
図4 サノル温度280℃ air雰囲気下でのPCN IRチャート



炭化水素系



p-イソプロピルフェノール



添加物

図5 PCからの発生ガス IRチャート

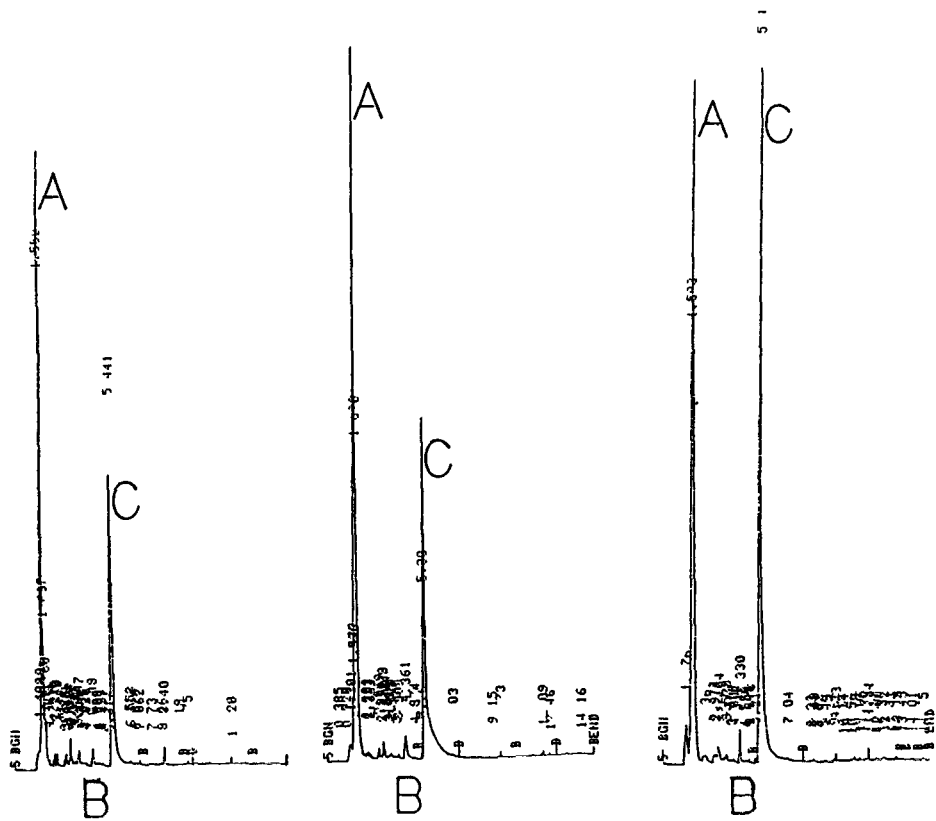


図8 サノル温度280°C

図9 サノル温度300°C

図10 サノル温度320°C

N₂雰囲気下でのPCAのイカマ

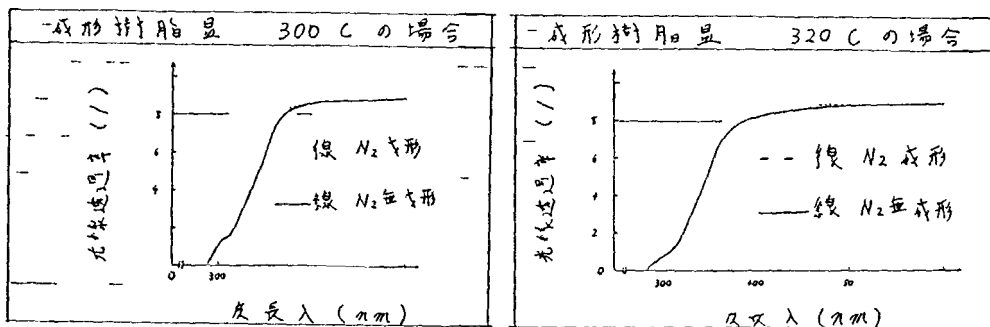


図 1 1 成形樹脂温度 300°C
での透過率

図 1 2 成形樹脂温度 320°C
での透過率

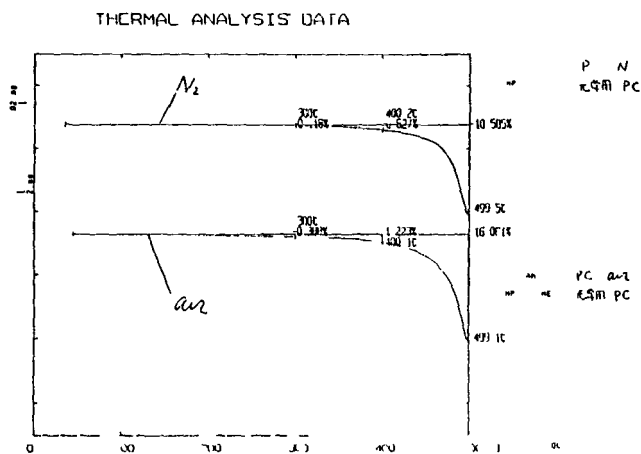


図 1 3 air N2各雰囲気での TGA (熱重量分析) による減量曲線
各温度における減量率